

Über die Kondensationsfähigkeit
der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazol-
und Oxazolverbindungen und Beiträge
zur Kenntnis der Chemie des Oxazols

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

CHRISTOPH ZINSSTAG

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1948



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544301_0080

Über die Kondensationsfähigkeit
der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazol-
und Oxazolverbindungen und Beiträge
zur Kenntnis der Chemie des Oxazols

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

CHRISTOPH ZINSSTAG

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1948

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 15. Juni 1948.

Prof. Dr. M. Fierz

Dekan.

Herrn *Christoph Zinsstag* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 15. Juni 1948 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 15. Juni 1948 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazol- und Oxazolverbindungen und Beiträge zur Kenntnis der Chemie des Oxazols

kann eingesehen oder entliehen werden:

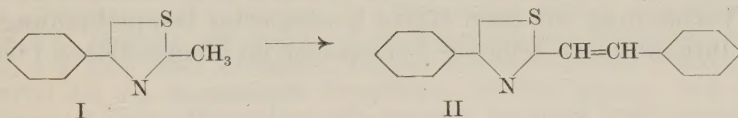
1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



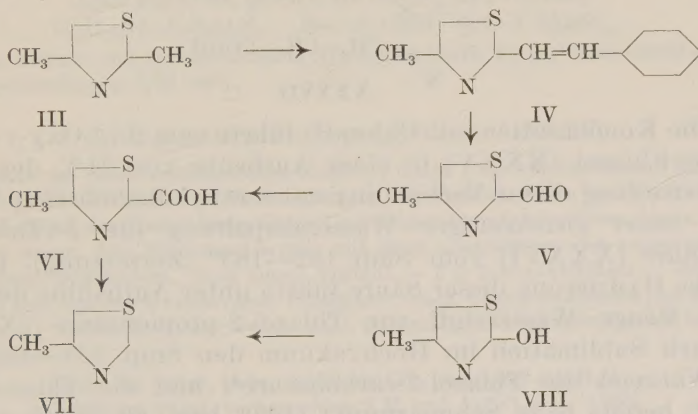
MEINEN ELTERN

Über die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazolverbindungen

Die Kondensationsfähigkeit von 2-Methylthiazolverbindungen gegenüber Benzaldehyd wurde erstmals von *Mills* und *Smith*¹⁾ nachgewiesen, die aus 2-Methyl-4-phenylthiazol (I) und Benzaldehyd 2-Styryl-4-phenylthiazol (II) erhielten. Für die Struktur des Kondensationsprodukts erbrachten die Autoren keinen direkten Beweis.



In analoger Weise stellten *Kondo* und *Nagasawa*²⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol (III) und Benzaldehyd eine Styrylverbindung IV dar, deren Konstitution sie sicherstellten durch Ozonisierung an der Doppelbindung, Aufspalten des Ozonids zum 4-Methylthiazol-2-aldehyd (V), Oxydation des letzteren zur 4-Methylthiazol-2-carbonsäure (VI) und Decarboxylierung zum 4-Methylthiazol (VII), das sie zum Vergleich aus 2-Oxy-4-methylthiazol (VIII) synthetisierten³⁾.



Auf Grund dieser Befunde wurde es auch wahrscheinlich, dass dem von *Schuftan*⁴⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol und Formaldehyd er-

¹⁾ *W. H. Mills* und *J. L. B. Smith*, Soc. **121**, 2724 (1922).

²⁾ *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, J. pharm. Soc. Japan **57**, 249 (1937); C. **1938** II, 858.

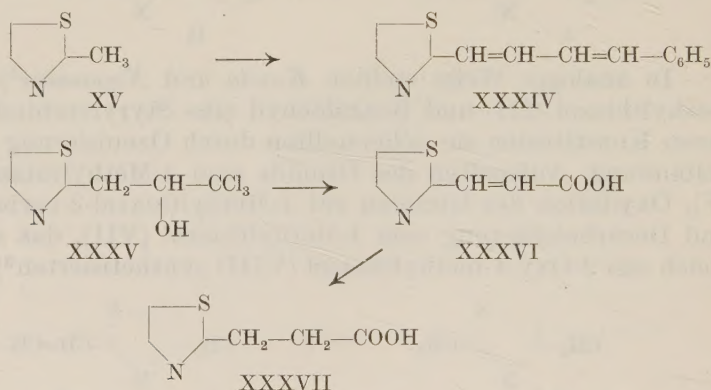
³⁾ Über die analog verlaufende Kondensation von 2-Methylcyclohexenothiazol mit Benzaldehyd vgl. *H. Erlenmeyer* und *M. Simon*, Helv. **25**, 362 (1942). Die Kondensationsreaktionen quaternärer Salze von 2-Methylthiazolderivaten sind hier nicht berücksichtigt.

⁴⁾ *A. Schuftan*, B. **27**, 1009 (1894).

haltenen und als 2-Methyl-4-(β -oxyäthyl)-thiazol bezeichneten Produkt die Struktur eines 2-(β -Oxyäthyl)-4-methylthiazols zukommt.

Wir untersuchten nun das Verhalten von 2-Methylthiazol gegenüber Verbindungen mit einer aliphatischen Aldehydgruppe. Kondensationsreaktionen von 2,4-Dimethylthiazol mit aliphatischen Aldehyden sind beschrieben von A. Schuftan¹⁾, der jedoch das mit Formaldehyd erhaltene Produkt (siehe oben) nur in Form seiner Salze isolieren konnte, sowie von F. Brody und M. T. Bogert²⁾, die bei der Kondensation mit n-Heptanal so geringe Ausbeuten erhielten, dass sie die Versuche nicht weiter verfolgten.

Wir setzten nun 2-Methylthiazol (XV) mit Zimtaldehyd um und gelangten so zum erwarteten 1-Phenyl-4-(thiazolyl-2)-butadien (XXXIV), einer Verbindung mit einer Kette konjugierter Doppelbindungen, die durch ihre intensive hellgelbe Fluoreszenz im ultravioletten Licht auffällt.



Die Kondensation mit Chloral³⁾ führte zum 2-(β -Oxy- γ -trichlor)-n-propylthiazol (XXXV) in einer Ausbeute von 21% der Theorie. Die Verseifung dieser Verbindung mit methylalkoholischer Kalilauge ergab unter gleichzeitiger Wasserabspaltung die β -(Thiazolyl-2)-acrylsäure (XXXVI) vom Smp. 182—183° (Zersetzung). Die katalytische Hydrierung dieser Säure führte unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff zur Thiazol-2-propionsäure (XXXVII), die nach Sublimation im Hochvakuum den Smp. 126—127° zeigte.

Während die Thiazol-2-carbonsäure⁴⁾ und die Thiazol-2-essigsäure⁵⁾ bereits beim Schmelzpunkt (102°, bzw. 99—100°) unter Abgabe von CO₂ in Thiazol, bzw. 2-Methylthiazol übergehen, schmilzt die Thiazol-2-propionsäure unzersetzt, die Schmelze färbt sich ab 170° dunkel und zersetzt sich erst bei weiterem Erhitzen auf ca. 260°.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Am. Soc. **65**, 1080 (1943).

³⁾ Vgl. A. Einhorn, B. **18**, 3465 (1885); B. **19**, 906 (1886); P. Rabe, K. Kindler und O. Wagner, B. **55**, 532 (1922); M. Kleinmann und S. Weinhouse, J. Org. Chem. **10**, 562 (1945).

⁴⁾ H. Erlenmeyer, R. Marbet und H. Schenkel, Helv. **28**, 924 (1945).

⁵⁾ Versuche von R. Mory.

Experimenteller Teil.

2-Methylthiazol (XV)¹⁾.

20 g Thioacetamid und 26 g Chloracetaldehyd-hydrat (aus Dichloräther) wurden in 40 cm³ Essigsäureanhydrid und 20 cm³ Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Bei Eintritt der Reaktion wurde mit kaltem Wasser gekühlt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel und des überschüssigen Chloracetaldehyds im Vakuum blieb eine halbfüssige, braune Masse. Sie wurde mit 80 cm³ Wasser versetzt, mit festem Na₂CO₃ neutralisiert und das 2-Methylthiazol mit Dampf abgeblasen. Das Destillat wurde mit K₂CO₃ gesättigt und mehrmals ausgeäthert. Beim Fraktionieren des Ätherrückstands gingen zwischen 120—130° 13 g (49% der Theorie) zur Weiterverarbeitung genügend reines 2-Methylthiazol über.

1-Phenyl-4-thiazolyl-(2)-butadien (XXXIV).

10 g 2-Methylthiazol wurden mit 13 g Zimtaldehyd und 1 g wasserfreiem ZnCl₂ 24 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt und der Rohrinhalt dann fraktioniert: 80—130°/760 mm, 8 g einer hellen Flüssigkeit, hauptsächlich unverändertes 2-Methylthiazol; 120—160°/11 mm 5 g, hauptsächlich Zimtaldehyd; 160—210°/0.3 mm, 1,5 g rötliches Öl, welches nach einigen Minuten krystallin erstarrte. Aus wenig Ligroin (unter Zusatz von Tierkohle) erhielt man weisse, fluoreszierende Stäbchen vom Smp. 89—90°, gut löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4,405 mg Subst. gaben 11,86 mg CO₂ und 1,98 mg H₂O

4,95 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N₂ (20°, 743 mm)

C₁₃H₁₁NS Ber. C 73,20 H 5,20 N 6,57%

Gef. „ 73,48 „ 5,03 „ 6,63%

Das Pikrat der Verbindung konnte aus alkoholischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 203—204°.

3,406 mg Subst. gaben 0,376 cm³ N₂ (23°, 748 mm)

C₁₃H₁₁NS, C₆H₅O₇N₃ Ber. N 12,69 Gef. N 12,53%

12 mg nahmen, mit Raney-Nickel in Alkohol hydriert, 3,5 cm³ Wasserstoff auf (ber. für 2 Doppelbindungen 2,75 cm³).

2-(β-Oxy-γ-trichlor)-n-propylthiazol (XXXV).

In einem mit Kork verschlossenen Kolben wurden 10 g 2-Methylthiazol und 14,5 g Chloral 4 Tage auf 40° und dann 36 Stunden auf 70° erwärmt. Dann wurden 70 cm³ 5-n. HCl zugegeben und das überschüssige Chloral mit Wasserdampf abdestilliert, bis ca. 100 cm³ abdestilliert waren. Der Rückstand wurde mit Soda neutralisiert und ausgeäthert, der Ätherrückstand fraktioniert. Nach einem Vorlauf — 5 g 2-Methylthiazol — destillierte bei 130°/0,5 mm eine rasch erstarrende Flüssigkeit. Nach Umkrystallisieren aus Methanol erhielt man 5 g weisse Krystalle, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 124—126° schmolzen.

3,852 mg Subst. gaben 4,130 mg CO₂ und 0,879 mg H₂O

3,158 mg Subst. verbrauchten 5,32 cm³ AgNO₃ (f = 0,255)

C₆H₆ONCl₃S Ber. C 29,26 H 2,45 Cl 43,14%

Gef. „ 29,26 „ 2,55 „ 42,95%

Das Pikrat bildet sich aus alkoholischer Lösung und zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 121—123°.

2,896 mg Subst. gaben 0,301 cm³ N₂ (22°, 753 mm)

C₆H₆ONCl₃S, C₆H₅O₇N₃ Ber. N 11,78 Gef. N 11,92%

¹⁾ A. Hantzsch, A. 250, 257 (1889); R. Manzoni-Ansidei und G. Travagli, G. 71, 680 (1941).

β -(Thiazolyl-2-)-acrylsäure (XXXVI).

Zu 1 g XXXV in 5 cm³ Methanol wurde etwas mehr als die berechnete Menge ca. 15-proz. methylalkoholische Kalilauge gegeben. Es wurde nun 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, vom ausgefallenen KCl abfiltriert und das Filtrat bei höchstens 35° im Vakuum eingedampft. Der braunrote, schmierige Rückstand wurde in n. NH₃ gelöst, die Lösung filtriert und bis zur schwach sauren Reaktion mit HCl versetzt. Der bräunliche Niederschlag wurde abgenutscht, in n. NH₃ gelöst, mit Tierkohle versetzt, filtriert und angesäuert. Hierbei erhielt man 0,2 g (32% der Theorie) XXXVI in weissen Kristallen vom Smp. 182—183°. Die Säure sublimierte bei 130°/11 mm.

4,483 mg Subst. gaben 7,570 mg CO₂ und 1,414 mg H₂O

C₆H₅O₂NS Ber. C 46,44 H 3,23%

Gef. „ 46,08 „ 3,53%

Aus dem Säurechlorid und abs. Methanol oder aus der Säure und Diazomethan erhielt man den Methylester, der, aus Methanol umkrystallisiert und bei 80°/0,1 mm sublimiert, bei 77—78° schmolz.

4,298 mg Subst. gaben 7,80 mg CO₂ und 1,54 mg H₂O

4,195 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (25°, 736 mm)

C₇H₇O₂NS Ber. C 49,70 H 4,17 N 8,28%

Gef. „ 49,52 „ 4,03 „ 8,46%

Thiazol-2-propionsäure (XXXVII).

200 mg der soeben beschriebenen Säure nahmen, in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit Raney-Nickel bei 20°/740 mm hydriert, in 1 ½ Stunden 37,5 cm³ H₂ auf (ber. 32 cm³). Die Lösung hinterliess nach Abfiltrieren und Eindampfen im Vakuum eine weisse Kruste, welche sich in heissem Benzol löste. Die beim Erkalten auskrystallisierende Substanz liess sich bei 110°/0,05 mm sublimieren und wurde so in kurzen weissen Stäbchen vom Smp. 126—127° erhalten.

4,187 mg Subst. gaben 7,06 mg CO₂ und 1,66 mg H₂O

4,240 mg Subst. gaben 0,328 cm³ N₂ (19°, 736 mm)

C₆H₇O₂NS Ber. C 45,84 H 4,49 N 8,91%

Gef. „ 46,01 „ 4,44 „ 8,76%

Über die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Oxazolverbindungen

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazolverbindungen untersucht. Es war nun von Interesse festzustellen, ob auch beim Oxazol²⁾ eine analoge Reaktionsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe vorhanden ist.

In der Literatur sind eine Reihe von Oxazolverbindungen mit 2-ständiger Methylgruppe beschrieben³⁾. Die Kondensationsfähigkeit

¹⁾ H. Erlenmeyer, O. Weber, P. Schmidt, G. Küng, Chr. Zinsstag und B. Prijs, *Helv.* **31**, 1142 (1948).

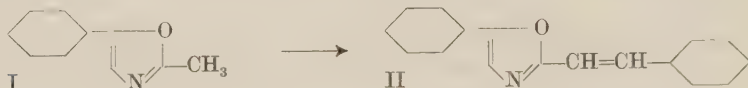
²⁾ Zur Chemie der Oxazolverbindungen vgl. R. H. Wiley, *Chem. Rev.* **37**, 401 (1945).

³⁾ J. W. Cornforth und R. H. Cornforth, *Soc.* **1947**, 96; M. Oesterreich, *B.* **30**, 2254 (1897); A. Schuftan, *B.* **28**, 3070 (1895); F. O. Blümlein, *B.* **17**, 2578 (1884); M. Lewy, *B.* **21**, 924 (1888); S. Gabriel, *B.* **43**, 1283 (1910); K. Rüdenburg, *B.* **46**, 3562 (1913); P. Karrer und Ch. Gränacher, *Helv.* **7**, 763 (1924); R. H. Wiley, *J. Org. Chem.* **12**, 43 (1947); M. Bachstez, *B.* **47**, 3163 (1914); P. Karrer, E. Miyamichi, H. C. Storm und R. Widmer, *Helv.* **8**, 205 (1925); D. Davidson, M. Weiss und M. Jelling, *J. Org. Chem.* **2**, 328 (1937); F. R. Japp und T. S. Murray, *Soc.* **63**, 472 (1893); P. F. Oesper, G. L. Lewis, und C. O. Smyth, *Am. Soc.* **64**, 1130 (1943).

der Methylgruppen dieser Verbindungen mit aromatischen Aldehyden wurde jedoch bisher nicht geprüft.

Wir untersuchten zunächst die Reaktion von 2-Methyl-5-phenyloxazol (I) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid. Als Hauptprodukt wurde hierbei eine Verbindung erhalten, die durch ihre starke hellblaue Fluoreszenz im ultravioletten Licht auffällt¹⁾.

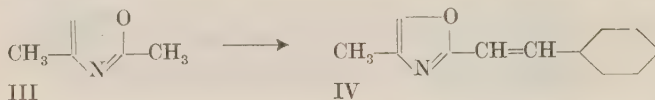
Sie erwies sich als identisch mit dem von *J. Lister* und *R. Robinson*²⁾ beschriebenen, aus ω -Cinnamoylamino-acetophenon erhaltenen 2-Styryl-5-phenyloxazol (II)³⁾.



Damit ist die Struktur dieser Verbindung und die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe am Oxazolring bewiesen.

Das Pikrat des 2-Styryl-5-phenyloxazols, das wir aus alkoholischer Lösung gewannen, schmilzt bei 176—177°, während das ebenfalls noch nicht beschriebene Pikrat des Ausgangsmaterials 2-Methyl-5-phenyloxazol den Smp. 153—154° zeigt.

Bei Übertragung der angeführten Kondensationsreaktion auf 2,4-Dimethyloxazol (III) an Stelle von 2-Methyl-5-phenyloxazol (I) als Reaktionskomponente konnte durch Hochvakuumdestillation des



Kondensationsprodukts und anschliessende Destillation mit überhitztem Wasserdampf ein Öl isoliert werden, welches nach weiterer Reinigung ein Pikrat vom Smp. 147—148° bildete. Die Analyse zeigte, dass es sich um das erwartete Pikrat des 2-Styryl-4-methyloxazols (IV) handelt⁴⁾.

Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge.

¹⁾ Daneben wurde noch ein Produkt unbekannter Konstitution vom Smp. 295° (Zers.) erhalten, dessen Analyse auf die Summenformel $C_{41}H_{30}O_2N_2$ schliessen lässt.

²⁾ Soc. **101**, 1297 (1912).

³⁾ Auch von *B. Minovici*, B. **29**, 2102 (1896), wurde 2-Styryl-5-phenyloxazol, erhalten aus Mandelsäurenitril und Zimtaldehyd, beschrieben. Dieses Präparat zeigt jedoch den Smp. 62°. Wie *R. P. Foulds* und *R. Robinson*, Soc. **103**, 1768 (1913), vermuten, handelt es sich hierbei um ein Gemisch von verschiedenen Oxazolderivaten. Unsere Versuche bestätigen, dass dem Präparat von *Lister* und *Robinson*, loc. cit., die Struktur eines 2-Styryl-5-phenyloxazols zukommt.

⁴⁾ Dass die Kondensation in 2- und nicht in 4-Stellung eingetreten ist, darf auf Grund des oben beschriebenen Kondensationsversuchs und in Analogie zur Thiazolreihe wohl ohne weiteres angenommen werden.

Experimenteller Teil.

2-Methyl-5-phenyloxazol (I)¹⁾.

Rohes *o*-Aminoacetophenon-hydrochlorid (Base dargestellt aus 20 g *o*-Bromacetophenon und 200 cm³ mit NH₃ gesättigtem Methanol) wird mit 30 cm³ Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat aufgekocht. Darauf wird vom ausgefallenen Kochsalz abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird mit 25 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und wenige Minuten unter Umschwenken auf dem Wasserbad erwärmt. Der so erhaltene schwarze Brei wird unter Kühlung rasch mit 200 cm³ Wasser versetzt und mit fester Soda deutlich alkalisch gemacht. Nun wird ein kräftiger Dampfstrom hindurchgeleitet, mit welchem das weisse, schon im Kühler erstarrende 2-Methyl-5-phenyloxazol vom Smp. 57—58° überdestilliert. Man erhält so aus 140 g *o*-Bromacetophenon 36 g 2-Methyl-5-phenyloxazol (32% der Theorie).

Pikrat. Setzt man zur alkoholischen Lösung des Oxazols alkoholische Pikrinsäure, so fällt das Pikrat sogleich aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 153—154°.

3,058 mg Subst. gaben 0,390 cm³ N₂ (21°, 741 mm)

C₁₀H₉ON, C₆H₅O₇N₃ Ber. N 14,43 Gef. N 14,44%

Jodmethylat. 6,5 g 2-Methyl-5-phenyloxazol werden mit 12 g Methyljodid im Rohr 2 Stunden auf 80° erwärmt. Die hierbei entstandene feste, weisse Masse wiegt 12 g. Aus Alkohol erhält man weisse, verfilzte Nadelchen vom Zersp. 215°.

3,64 mg Subst. gaben 0,148 cm³ N₂ (19°, 746 mm)

C₁₁H₁₂ONJ Ber. N 4,65 Gef. N 4,67%

2-Styryl-5-phenyloxazol (II).

12 g 2-Methyl-5-phenyloxazol (I), 15 g Benzaldehyd und 1 g wasserfreies Zinkchlorid werden im Rohr 20 Stunden auf 170° erhitzt. Das zähflüssige, dunkelrotbraune Öl, auf welchem einige Wassertropfen schwimmen, wird in einem *Claissen*-Kolben fraktioniert. Nachdem bei 11 mm ca. 6 g Benzaldehyd und etwas Benzoesäure abdestilliert sind, wird bei 0,3 mm weitererhitzt. Bei 170—200° fliesst ein rötliches Öl in die Vorlage, sodann bei 200—240° eine rotbraune, zähe Flüssigkeit. Erstere Fraktion erstarrt zum Teil krystallin. Sie wird herausgeschmolzen und mit wenig Methanol angerieben, worauf sie nach kurzer Zeit vollständig krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 2-Styryl-5-phenyloxazol in weissen Blättchen vom Smp. 102—103°²⁾.

4,853 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N₂ (24°, 741 mm)

C₁₇H₁₃ON Ber. N 5,66 Gef. N 5,80%

Aus alkoholischer Lösung erhält man ein Pikrat, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 176—177° schmilzt.

3,38 mg Subst. gaben 0,353 cm³ N₂ (21°, 746 mm)

C₁₇H₁₃ON, C₆H₅O₇N₃ Ber. N 11,76 Gef. N 11,91%

Die Fraktion vom Sdp. 200—240°/0,3 mm erstarrt beim Anreiben mit Methanol zu einem gelben, schwerlöslichen Pulver. Nur in heissem Nitrobenzol geht die Verbindung mit tiefrotbrauner Farbe in Lösung. Beim Abkühlen hellt sich die Lösung auf und die Verbindung fällt in sehr feinen gelben Krystallen aus. Diese schmelzen unter Zersetzung bei 295°.

5,019 mg Subst. gaben 15,51 mg CO₂ und 2,32 mg H₂O

4,40 mg Subst. gaben 0,187 cm³ N₂ (22°, 731 mm)

C₄₁H₃₀O₂N₂ Ber. C 84,51 H 5,19 N 4,81%
Gef. „ 84,33 „ 5,17 „ 4,73%

¹⁾ Vgl. *S. Gabriel*, B. **43**, 1283 (1910).

²⁾ *J. Lister* und *R. Robinson*, loc. cit., geben 106° an.

2,4-Dimethyloxazol (III)¹⁾.

40 g Acetamid, 50 g Chloraceton und 50 g Xylol werden 2 Stunden in schwachem Sieden gehalten. Das Xylol und das überschüssige Chloraceton werden nun im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird mit 200 cm³ Wasser versetzt und mit festem NaOH stark alkalisch gemacht. Beim Erhitzen am absteigenden Kühler geht mit dem Wasser das 2,4-Dimethyloxazol (III) über. Die ersten 50 cm³ des Destillats werden mit festem KOH versetzt, wobei sich das Oxazol abscheidet. Eine Fraktionierung ergibt 7 g (10% der Theorie) 2,4-Dimethyloxazol vom Sdp. 97—107°.

Das Pikrat kann in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 107—108°.

4,572 mg Subst. gaben 6,831 mg CO₂ und 1,212 mg H₂O

C₅H₇ON, C₆H₃O₇N₃ Ber. C 40,49 H 3,06% Gef. C 40,77 N 2,97%

Jodmethylat. 1 g 2,4-Dimethyloxazol und 2 g Methyljodid werden im Rohr 2 Stunden in einem Wasserbad von 80—90° erwärmt. Die entstandene feste Masse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weisse Krystalle vom Zersp. 235°.

3,28 mg Subst. gaben 0,164 cm³ N₂ (24°, 726 mm)

C₆H₁₀ONJ Ber. N 5,86 Gef. N 5,49%

2-Styryl-4-methyloxazol (IV).

12 g 2,4-Dimethyloxazol (III), 17 g Benzaldehyd und 1 g Zinkchlorid werden im Rohr 20 Stunden auf 170° erhitzt. Das dunkle Reaktionsprodukt wurde bei 0,5 mm fraktioniert. Bei 170—200° ging ein hellrotes, über 200° ein dunkelrotes, dickes Öl über. Die erste Fraktion erstarrte zu einer spröden, glasigen Masse, die nicht krystallin erhalten werden konnte.

Die Fraktion 170—200° wird nun mit überhitztem Wasserdampf (180°) destilliert. Das Destillat, eine milchige Flüssigkeit, wird nach Zusatz von etwas fester Soda ausgeäthert. Der nach Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand, ein Öl, wird mit warmem Petroläther ausgezogen, wobei fast alles in Lösung geht. Es wird vom Ungelösten abdekantiert, die Lösung eingedampft und mit Methanol aufgenommen. Die so erhaltene Lösung zeigt, auch nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, eine deutliche, gelbliche Fluoreszenz im ultravioletten Licht. — Da das resultierende Öl nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde es mit wenig Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach einigem Stehen fiel das Pikrat aus, das nach Umkrystallisieren aus Methanol lange, gelbe Nadeln vom Smp. 147—148° bildete. Die Analyse bestätigt, dass es sich um das Pikrat des 2-Styryl-4-methyloxazols (IV) handelt.

4,562 mg Subst. gaben 8,74 mg CO₂ und 1,41 mg H₂O

4,545 mg Subst. gaben 0,551 cm³ N₂ (24°, 736 mm)

C₁₂H₁₁ON, C₆H₃O₇N₃ Ber. C 52,18 H 3,41 N 13,52%

Gef. „ 52,28 „ 3,46 „ 13,49%

¹⁾ M. Oesterreich, B. 30, 2254 (1897).

Curriculum vitae.

Am 22. April 1921 wurde ich, *Christoph Anton Zinsstag*, als sechstes Kind von Adolf Zinsstag, Goldschmied von Basel, und Mathilde, geb. Preiswerk, in Basel geboren. Nach der Primarschulzeit von 1927—1931, welche ich in der Freien ev. Volksschule verbrachte, besuchte ich von 1931—1936 die Realschule in Basel. Darauf kam ich bis 1938 in die ev. Lehranstalt in Schiers, wo ich den Entschluss fasste, Chemie zu studieren. So bereitete ich mich nach meiner Rückkehr nach Basel im Institut „Minerva“ auf die Maturität Typus C vor, welche ich im Frühjahr 1941 in Zürich bestand.

Seit dem April 1941 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Unterbrochen wurde mein Studium nur durch Militärdienste verschiedener Dauer. Im Wintersemester 1945/1946 begann ich mit der vorliegenden Dissertation.

Ich bestand die Nebenfachexamina in Mineralogie, physikalischer Chemie und Botanik.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Kurse der Herren Professoren und Priv.-Doz. H. Erlenmeyer, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, H. Mohler, A. Ostrowski, T. Reichstein, M. Reinhard, P. Ruggli, E. Schlittler, R. Wizinger, A. Zeller. Für das mir von diesen Herren stets gezeigte Wohlwollen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für die vielseitige Hilfe und die mir während meiner Arbeit erteilten Ratschläge.

